

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CN05/000024

International filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN  
Number: 200410021031.1  
Filing date: 08 January 2004 (08.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 05 April 2005 (05.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

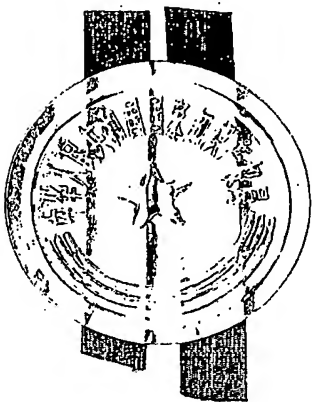
# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2004.01.08  
申 请 号： 200410021031.1  
申 请 类 别： 发明  
发明创造名称： 无铬钝化液

申 请 人： 中国国际海运集装箱（集团）股份有限公司

发明人或设计人： 黄可坤



中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王 景 川

2005 年 2 月 18 日

## 权 利 要 求 书

1. 一种无铬钝化液，其特征在于：每升中含有以下成分：

游离元素形成的盐	20~35 克
络合剂	18~38 克
氧化还原剂	0.05~0.15 克
水	余量

2. 根据权利要求 1 所述的无铬钝化液，其特征在于：所述的游离元素形成的盐为两种游离元素盐的混合物、两种盐的重量配比为 35~45: 1。

3. 根据权利要求 1 所述的无铬钝化液，其特征在于：所述的游离元素形成的盐为游离元素盐与其他不含铬的无机盐的混合物，两种盐的重量配比为 35~45: 1。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的无铬钝化液，其特征在于：所述的络合剂为三种有机酸的混合物，各种有机酸的重量配比为 6: 5: 1。

5. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的无铬钝化液，其特征在于：所述的络合剂为二种有机酸与过氧化物的混合物，两种有机酸与过氧化物的重量配比为 6: 5: 1。

6. 根据权利要求 4 所述的无铬钝化液，其特征在于：其特征在于：所述的氧化还原剂为二种无机酸，每种无机酸的重量配比为 7~10: 1。

7. 根据权利要求 5 所述的无铬钝化液，其特征在于：其特征在于：所述的氧化还原剂为二种无机酸，每种无机酸的重量配比为 7~10: 1。

8. 根据权利要求 1 所述的无铬钝化液，其特征在于：所述的游离元素形成的盐为以钛、锰、钼所形成的盐。

9. 根据权利要求 4 所述的无铬钝化液，其特征在于：所述的有机酸为柠檬酸、酒石酸、焦磷酸、氨三乙酸、含有 8~28 个氧原子 4~16 个羟基 2~8 个膦酸化合物。

10. 根据权利要求 6 所述的无铬钝化液，其特征在于：所述的无机酸为硫酸、盐酸、硝酸。

## 说明书

### 无铬钝化液

#### 技术领域:

本发明涉及一种对电镀锌层和热镀锌层进行钝化的液体,尤其是一种替代含有六价铬和三价铬钝化液的无铬钝化液。

#### 背景技术:

电镀锌层和热镀锌层必须经过钝化才能提高其耐蚀性和表面装饰性。目前,对电镀锌层和热镀锌层的钝化都是采用铬酸盐钝化液,其钝化方法简单、成本低,大大提高了钢铁件镀锌层的抗腐蚀能力。但是铬酸盐钝化形成的钝化膜以及铬酸盐钝化液废液中均含有对人体健康和环保有着严重影响的六价铬,国家已明文规定必须对铬酸盐钝化液废液进行处理后才能排放;国内外有许多汽车、电子、家电行业也分别作出在规定的时间内镀锌层钝化膜中不得含有六价铬的禁令,甚至有些企业不允许在钝化膜中存在三价铬。为此,人们正致力研究能够替代铬酸盐钝化液的无铬钝化方法。专利申请号为 00114178,发明名称为“用于保护镀锌层的无铬钝化液及其涂覆方法”就公开了一种无铬钝化液。所公开的无铬钝化液是“选择无毒可溶性钼酸盐作缓蚀剂与无毒水溶性丙烯酸酯树脂溶液配制成的”。虽然所述钝化液中无铬,但却不能替代现有的铬酸盐钝化液,因为其必须涂覆在清洁的镀锌工件表面,形成表面树脂覆膜,而非真正的使镀锌层钝化。不但不能利用现有的铬酸盐钝化设备,增大设备投资成本,而且表面树脂覆膜易脱落,其结果是降低了镀锌工件的耐蚀性和表面装饰性。迄今为止,还没有一种能够真正替代铬酸盐钝化液的无铬钝化液。

#### 发明内容:

本发明是为了解决现有技术所存在技术问题,提供一种能够替代铬酸盐钝化液对镀锌层进行钝化且防腐蚀性能与六价铬彩色钝化工艺相当的无铬钝化液。

本发明的技术解决方案是:一种无铬钝化液,每升中含有以下成分:

游离元素形成的盐	20~35 克
络合剂	18~38 克
氧化还原剂	0.05~0.15 克

水

余量

所述的游离元素形成的盐为两种游离元素盐的混合物、两种盐的重量配比为 35~45: 1。

所述的游离元素形成的盐为游离元素盐与其他不含铬的无机盐的混合物, 两种盐的重量配比为 35~45: 1。

所述的络合剂为三种有机酸的混合物, 各种有机酸的重量配比为 6: 5: 1。

所述的络合剂为二种有机酸与过氧化物的混合物, 两种有机酸与过氧化物的重量配比为 6: 5: 1。

所述的氧化还原剂为二种无机酸, 每种无机酸的重量配比为 7~10: 1。

所述的游离元素形成的盐为以钛、锰、钼所形成的盐。

所述的有机酸为柠檬酸、酒石酸、焦磷酸、氨三乙酸、含有 8~28 个氧原子 4~16 个羟基 2~8 个磷酸化合物。

所述的无机酸为硫酸、盐酸、硝酸。

本发明是用游离元素形成的盐、络合剂及氧化还原剂、水按特定配比而成的。同现有技术相比, 不仅可以从根本上解决了现有的产品镀锌层及钝化液中含有有毒有害的六价铬和三价铬元素的问题, 避免六价铬和三价铬元素对人体及环境造成的危害。关键是可真正替代现有的含有六价铬和三价铬的铬酸盐钝化液, 实现对电镀锌层和热镀锌层的钝化, 克服了现有技术的涂覆工艺而产生的表面树脂覆膜易脱落的问题, 所钝化的镀锌层的防腐蚀性能优于目前所采用的蓝白钝化工艺, 与彩色钝化工艺相当。而且使用本发明钝化液可以利用现有的铬酸盐钝化设备, 降低了使用该钝化液的成本; 其钝化处理的温度、时间等工艺与原有的铬酸盐钝化工艺基本相同, 可为企业节省大量的工人培训费用。综上所述, 本发明具有较高的经济效益和社会效益。

具体实施方式:

实施例 1:

用 20 克游离元素形成的盐—高锰酸钾或硫酸氧基钛或钼酸胺、38 克络合剂—柠檬酸、0.15 克氧化还原剂—硫酸、水配制成 1 升钝化液原液, 其 PH 值为 1~3。钝化的操作条件同现有的工艺相同, 在室温条件下, 将被钝化液浸入钝化液中 4~10 秒, 经水洗后晾干和烘干, 逐渐形成浅蓝绿较多的彩色钝化膜。

实施例 2:

取游离元素形成的盐 3500 克, 游离元素形成的盐是钼酸胺与高锰酸钾的

混合物，其钼酸胺与高锰酸钾的配比为 35: 1，即钼酸胺为 3402.78 克，高锰酸钾为 97.22 克。取 1800 克络合剂—酒石酸、5 克氧化还原剂—盐酸与水制成 100 升钝化液原液，其 PH 值为 1~3。

钝化过程同实施例 1。

#### 实施例 3:

取游离元素形成的盐 200 克，游离元素形成的盐是钼酸胺与硅酸钠的混合物，其钼酸胺与硅酸钠的配比为 45: 1，即钼酸胺为 195.65 克，硅酸钠为 4.35 克。38 克络合剂—焦磷酸、1.5 克氧化还原剂—硝酸与水制成 10 升钝化液原液，其 PH 值为 1~3。

钝化过程同实施例 1。

#### 实施例 4:

取游离元素形成的盐 3000 克，可以是实施例 1、2、3 中的任意一种，按配比制成。2000 克络合剂，络合剂是三种有机酸的混合物，三种有机酸为柠檬酸、酒石酸、焦磷酸，其配比为 6: 5: 1。即柠檬酸 1000 克、酒石酸 833 克、焦磷酸 167 克。7 克氧化还原剂—硝酸或盐酸或硫酸均可，与水制成 100 升钝化液原液，其 PH 值为 1~3。

钝化过程同实施例 1。

#### 实施例 5:

取游离元素形成的盐（同实施例 4）2500 克，2500 克络合剂，络合剂是二种有机酸与过氧化物（过氧化氢、过氧化钠）的混合物，二种有机酸为焦磷酸、氨三乙酸或含有 8~28 个氧原子 4~16 个羟基 2~8 个磷酸化合物，二种有机酸与过氧化物的配比为 6: 5: 1。即焦磷酸 1250 克、氨三乙酸 1042 克、过氧化物 208 克。5 克氧化还原剂—硝酸或盐酸或硫酸均可，与水制成 100 升钝化液原液，其 PH 值为 1~3。

钝化过程同实施例 1。

#### 实施例 6:

游离元素形成的盐、络合剂同实施例 4 或 5。只是氧化还原剂为二种无机酸，每种无机酸的重量配比为 7~10: 1。如硫酸与盐酸、硫酸与硝酸或盐酸与硝酸。如 5 克氧化还原剂，则用一种无机酸 0.625 克，另一种无机酸则为 4.375 克；或者一种无机酸为 0.45 克，另一种无机酸为 4.55 克。与水制成 100 升钝化液原液，其 PH 值为 1~3。

钝化过程同实施例 1。

本发明的钼、锰、钛等过渡元素形成的盐、络合剂以及氧化还原剂与镀锌层反应，在锌层上形成一层多结构的无铬钝化膜。经样品及批量试验，钝化工艺稳定可行，经抗腐蚀可靠性试验，完全符合标准。

10 / 58 0000

EP0. 661

02. 01. 2007

(47)

## CERTIFICATE

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the State Intellectual Property Office of P. R. China.

Date of Application: 2004. 01. 08

Application Number: 200410021031.1

Kind of Application: Invention

Title of Invention: Chrome-free Passivating Solution

Applicant(s): CHINA INTERNATIONAL MARINE CONTAINERS (GROUP) LTD

Inventor(s)/Designer(s): HUANG, Kekun;

State Intellectual Property Office of P. R. China

Wang, Jingchuan

Commissioner

Issued on: February 18, 2005